

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle**  
Bureau international



PCT

**(43) Date de la publication internationale  
14 octobre 2004 (14.10.2004)**

**(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/087972 A1**

**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C22C 1/10, 5/06** Pierre [CH/CH]; Les Pommerets 16, CH-2037 Montezillon (CH).

**(21) Numéro de la demande internationale : PCT/CH2004/000208** (74) **Mandataire : GLN; Gresset & Laesser Neuchâtel, Puits-Godet 8A, CH-2000 Neuchâtel (CH).**

**(22) Date de dépôt international : 2 avril 2004 (02.04.2004)** (81) **États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**

**(25) Langue de dépôt : français** (84) **États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,**

**(26) Langue de publication : français**

**(30) Données relatives à la priorité : 03405231.6 4 avril 2003 (04.04.2003) EP**

**(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : MET-ALOR TECHNOLOGIES INTERNATIONAL S.A. [CH/CH]; Avenue du Vignoble, CH-2009 Neuchâtel (CH).**

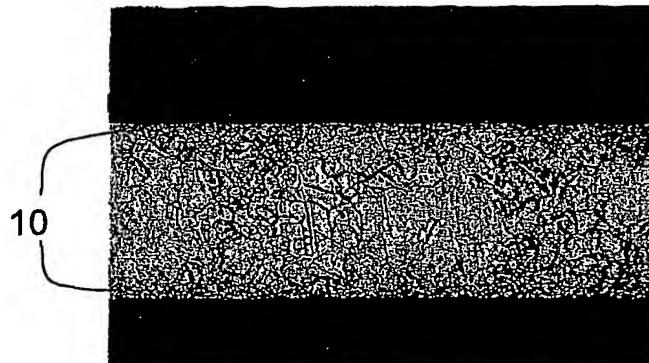
**(72) Inventeur; et**

**(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : RAMONI,**

*[Suite sur la page suivante]*

**(54) Title: METHOD OF PRODUCING A SILVER ALLOY PART AND ALLOY USED FOR SAME**

**(54) Titre : PROCÉDÉ DE RÉALISATION D'UNE PIÈCE EN ALLIAGE D'ARGENT ET ALLIAGE UTILISÉ POUR CE PROCÉDÉ**



relates to a silver-based alloy containing at least one silver-soluble metal which can form a stable oxide at high temperature and which, by means of internal oxidation, hardens same, producing a final grain size of less than 20µm.

**(57) Abrégé :** L'invention concerne un procédé de réalisation d'une pièce en alliage à base d'argent. Il consiste à se doter d'un alliage initial contenant de l'argent et au moins un métal soluble dans l'argent à des teneurs comprises entre 0,04 et 4% atomique, et susceptible de former un oxyde stable à haute température, puis à effectuer successivement les opérations suivantes : oxygénéation de l'alliage initial de manière à dissoudre de l'oxygène dans l'argent qu'il contient, oxydation partielle du métal soluble de manière à former des particules de précipité empêchant les grains d'alliage de grossir, et oxydation totale, sur au moins une couche extérieure, du métal soluble en un oxyde stable à haute température. L'invention concerne également un alliage à base d'argent qui contient au moins un métal, soluble dans l'argent et susceptible de former un oxyde stable à haute température et qui, par oxydation interne, le durcit, tout en permettant d'obtenir une taille de grains finale inférieure à 20µm.

WO 2004/087972 A1

WO 2004/087972 A1



HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR,  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

**PROCEDE DE REALISATION D'UNE PIECE  
EN ALLIAGE D'ARGENT  
ET ALLIAGE UTILISE POUR CE PROCEDE**

La présente invention se rapporte au domaine des alliages métalliques. Elle concerne, plus particulièrement, d'une part, un procédé permettant d'obtenir 5 une pièce en un alliage à base d'argent (Ag) et, d'autre part, l'alliage de base utilisé pour y parvenir.

Les alliages à base d'argent sont courants. Par exemple, l'argent est mélangé avec quelques dixièmes de pour-cent de magnésium (Mg) et de nickel (Ni), ce dernier jouant le rôle d'affineur de grain. Par oxydation interne du magnésium 10 en oxyde de magnésium (MgO), cet alliage devient très dur et présente d'intéressantes qualités mécaniques. De plus et contrairement aux alliages purement métalliques, sa dureté et la taille de ses grains sont conservées après des traitements à haute température, comme le brasage. Il est également un excellent conducteur. De telles propriétés le destinent 15 particulièrement à être utilisé, notamment, dans des ressorts de contact électrique, dans certaines pièces de bijouterie, telles que des fermoirs, et dans des gaines pour câble supraconducteur à haute température.

Cependant, la présence de nickel est un grave inconvénient. En effet, ce métal est très allergène, ce qui limite fortement son utilisation en bijouterie. 20 Par ailleurs, il a été constaté que le nickel est un poison pour les matériaux supraconducteurs et un alliage Ag-Mg-Ni ne peut être utilisé directement dans les gaines pour des câbles supraconducteurs à haute température. Comme décrit dans le document EP-02405215.1 au nom de la demanderesse, il est donc nécessaire d'intercaler une couche d'argent pur entre la couche d'alliage 25 et le câble supraconducteur.

Dans l'état actuel de la technique, pour fabriquer des pièces en alliage Ag-Mg-Ni traditionnel, les différents constituants sont, par exemple, fondus par induction dans un creuset en graphite puis, le liquide est coulé dans une lingotière en acier ou en graphite. Le lingot est ensuite déformé à froid ou à

chaud dans la forme souhaitée et exposé à un courant d'air ou d'oxygène, à une température variant de 650 à 730°C, ce qui provoque l'oxydation du magnésium en MgO. Cette opération permet de durcir l'alliage tout en conservant, grâce à la présence de nickel qui joue le rôle d'affineur, des 5 grains de taille inférieure à 20µm.

Afin d'éviter les problèmes présentés ci-dessus et causés par la présence de nickel, on pourrait simplement penser à appliquer le même procédé à un mélange d'argent et de magnésium.

Le document GB 866.082 divulgue un procédé d'oxydation directe du 10 magnésium d'un alliage Ag-Mg. Cependant, si l'on opère ainsi, l'alliage résultant présente de gros grains, le rendant cassant et inadapté aux applications visées. Pour illustrer ce qui précède, la figure 1 présente une coupe métallographique d'une plaque d'alliage Ag-Mg (0.9% atomique de Mg) ayant été exposée pendant 1h à un courant d'oxygène, à une température de 15 650°C. Les observations et mesures effectuées montrent que les couches externes 10 de la plaque subissent une oxydation et présentent une dureté importante, de l'ordre de 155HV, à comparer avec l'alliage de départ dont la dureté est de 50HV. On notera, en revanche, que la taille des grains constitutifs de l'alliage est de l'ordre de 50µm.

20 La présente invention a pour but de fournir un alliage conservant les propriétés de Ag-Mg-Ni, particulièrement dues à sa finesse de grains, et dépourvu des inconvénients évoqués ci-dessus.

De façon plus précise, l'invention concerne un procédé de réalisation d'une 25 pièce en alliage à base d'argent, caractérisé en ce qu'il consiste à se doter d'un alliage initial contenant de l'argent et au moins un métal soluble dans l'argent à des teneurs comprises entre 0.04 et 4% atomique, et susceptible de former un oxyde stable à haute température, puis à effectuer successivement les opérations suivantes :

30 – oxygénéation de l'alliage initial de manière à dissoudre de l'oxygène dans l'argent qu'il contient,

- oxydation partielle du métal soluble de manière à former des particules de précipité empêchant les grains d'alliage de grossir, et
- oxydation totale, sur au moins une couche extérieure, du métal soluble en un oxyde stable à haute température.

5

De façon avantageuse, l'oxygénation est effectuée en exposant l'alliage initial à un courant d'oxygène, à une température d'environ 300°C.

Selon un premier mode de réalisation, l'alliage initial est une pièce ayant la forme finale souhaitée. Dans ce cas, l'oxydation totale a lieu dans la continuité 10 de l'oxydation partielle.

Selon un deuxième mode de réalisation, l'alliage initial est une pièce ayant une forme intermédiaire, telle qu'un fil, un tube ou une bande. Dans ce cas, l'oxydation partielle est effectuée en plaçant la pièce oxygénée pendant une heure environ dans une atmosphère inerte ou sous vide, à une température 15 comprise entre 400 et 850°C. La pièce est alors mise dans sa forme finale avant l'oxydation totale.

Selon un troisième mode de réalisation, l'alliage initial est sous forme de poudre. Dans ce cas, la poudre est compactée avant l'oxygénation, de manière à conserver une porosité ouverte sur toute son épaisseur. La pièce 20 ainsi obtenue est extrudée à chaud, ce qui provoque son oxydation partielle. Elle est alors mise dans sa forme finale avant l'oxydation totale.

Selon un quatrième mode de réalisation, constituant une simple variante du troisième mode, l'alliage initial est également sous forme de poudre, mais cette dernière est compactée après l'oxygénation.

25 Dans tous les cas, l'oxydation totale est réalisée en exposant la pièce à une atmosphère oxydante, à une température comprise entre 400 et 850°C.

L'invention concerne également un alliage à base d'argent, caractérisé en ce qu'il contient au moins un métal, soluble dans l'argent et susceptible de former

un oxyde stable à haute température et qui, par oxydation interne, le durcit, tout en permettant d'obtenir une taille de grains finale inférieure à 20µm.

De façon avantageuse, le métal allié à l'argent est choisi parmi le magnésium, l'aluminium, le titane, le gallium, le manganèse et le zinc ou une combinaison

5 de ces métaux. La teneur est comprise entre 0.04 et 4% atomique.

D'autres caractéristiques de l'invention ressortiront de la description qui va suivre, faite en référence au dessin annexé, dans lequel les figures 2 et 3 sont des coupes métallographiques de plaques d'alliage Ag-Mg, respectivement, après l'étape d'oxygénation et après l'oxydation totale selon l'invention.

10 Selon un premier mode de mise en œuvre de l'invention, on part d'une pièce en un simple alliage Ag-Mg ayant la forme finale souhaitée. L'alliage utilisé est généralement à l'état écroui, avec un taux de réduction de section de l'ordre de 50 à 95%. Les éventuels traitements thermiques préalables ont été effectués sous une atmosphère neutre ou réductrice, à une température 15 suffisamment basse pour conserver un grain fin. Typiquement, les différentes opérations ont duré une heure, à une température d'environ 500°C. L'alliage présente une teneur en magnésium égale à celle visée pour l'application finale. Généralement, cette teneur est comprise entre 0.04 et 4% atomique.

20 La première phase du procédé consiste à faire subir à la pièce une oxygénation. A cet effet, un courant d'oxygène circule à son contact, à une température d'environ 300°C, pendant une durée nécessaire à l'obtention de la pénétration recherchée. Typiquement, cette durée est de 24 heures pour une pénétration de 50 microns mais elle peut être réduite si l'on augmente la pression partielle d'oxygène. Dans ces conditions, l'oxygène diffuse à 25 l'intérieur de la pièce et se dissout dans l'argent sans oxyder le magnésium de manière sensible. La dureté de l'alliage n'augmente pas et son grain reste fin.

La figure 2 montre bien l'effet de cette oxygénation sur une plaque d'alliage Ag-Mg (0.9% atomique de Mg). On distingue que les couches externes 12 présentent des grains de petite taille, inférieure à 20 µm. Par ailleurs, la 30 mesure de la dureté donne 57HV pour les couches externes et 51HV pour la

couche centrale 14. Puis, dans une deuxième phase, la pièce est placée sous un courant d'air ou d'oxygène, à une température comprise entre 400 et 850°C, de préférence environ 600°C. Le magnésium est alors oxydé en MgO. La durée de cette phase dépend de la température, de la pression partielle 5 d'oxygène et de l'épaisseur de la couche d'oxyde recherchée.

Cependant, si l'on examine, de plus près, le phénomène d'oxydation ainsi effectué, on observe qu'il comporte deux phases. Tout d'abord, l'oxygène mis en solution dans l'argent au cours de l'étape d'oxygénéation oxyde immédiatement une partie du magnésium. La quantité d'oxygène dissout dans 10 l'argent étant insuffisante pour oxyder la totalité du magnésium présent dans l'alliage, l'oxydation est alors partielle et il se forme des particules de précipité de MgO qui s'insèrent dans la matrice de l'alliage et empêchent le grossissement des grains d'Ag-Mg en bloquant leurs joints. Puis, dans la continuité, l'oxygène présent dans l'atmosphère poursuit l'oxydation du 15 magnésium pendant un certain temps, de manière à l'oxyder sur au moins une couche extérieure. L'alliage durcit donc mais, grâce à la présence des particules de précipité qui jouent le rôle de dispersoïde, la taille de ses grains est inférieure à 20µm.

Ce résultat est illustré sur la figure 3. Les couches externes 16 ayant été 20 oxygénées au cours de la première phase du procédé présentent, après oxydation, des grains fins dont la taille est inférieure à 20µm. La couche centrale 18 n'a pas été oxygénée et, pour souligner l'apport de la phase d'oxygénéation, elle a été oxydée au cours de la deuxième phase. Ainsi, la zone centrale peut être directement comparée avec ce que montre la figure 1. 25 Sa dureté est celle d'un alliage Ag-MgO, mais les grains sont gros et rendent le matériau cassant. La mesure de la dureté donne 136HV pour les couches externes et 147HV pour le centre.

Pour une utilisation pratique, si l'oxygénéation préalable n'a pas été effectuée 30 sur toute l'épaisseur de la pièce, il est donc important que l'oxydation se fasse sur une profondeur égale ou inférieure à celle de la couche oxygénée, afin d'éviter tout risque de rupture.

L'alliage ainsi obtenu présente des qualités similaires à un alliage Ag-Mg-Ni classique mais, comme il ne contient pas de nickel, il n'est pas allergène et ne pollue pas les matériaux supraconducteurs à haute température. Cependant, l'alliage constitué est très dur et peut donc être difficilement mis en forme.

5 Selon un deuxième mode de mise en œuvre de l'invention, on part d'une pièce intermédiaire, par exemple sous la forme d'un fil, d'un tube ou d'une bande, réalisée en un alliage Ag-Mg. Cette pièce subit d'abord, comme dans le premier mode de réalisation, une phase d'oxygénéation.

Ensuite, on décompose les deux phases de l'oxydation en ne réalisant, 10 d'abord, que l'oxydation partielle. A cet effet, la pièce est placée pendant une heure environ, sous vide ou dans une atmosphère inerte (par exemple azote ou d'argon), à une température comprise entre 400 et 850°C. Comme précédemment, il se forme un précipité de MgO qui empêche les grains d'alliage de grossir.

15 A ce niveau du procédé, la pièce est encore malléable et sa forme finale lui est alors donnée, par exemple, par laminage, étirage, découpage, pliage, étampage ou emboutissage..., ces techniques étant bien connues de l'homme de métier.

Ensuite seulement, l'oxydation du magnésium en MgO est achevée, dans des 20 conditions semblables à celles évoquées ci-dessus. L'alliage durcit alors, sans que les grains grossissent.

Selon un troisième mode de mise en œuvre de l'invention, on part d'un alliage d'argent et de magnésium sous forme de poudre, qui est ensuite compactée, tout en conservant une porosité ouverte sur toute son épaisseur, sous une 25 forme intermédiaire, par exemple, une billette cylindrique de 100mm de diamètre et de 500mm de longueur. Puis, comme dans le premier mode de réalisation, la pièce subit une phase d'oxygénéation.

L'opération suivante est une extrusion à chaud de la pièce compactée. Pour ce faire, elle est d'abord préchauffée, à une température comprise entre 30 400°C et 850°C et en atmosphère inerte, ce qui entraîne automatiquement le

déclenchement de la phase d'oxydation partielle. On procède ensuite à l'extrusion et à la mise en forme finale de la pièce avant d'effectuer, enfin, l'oxydation complète du magnésium.

On notera que, selon un quatrième mode de mise en œuvre de l'invention, 5 constituant une variante du troisième mode de mise en œuvre, la phase d'oxygénéation peut parfaitement intervenir avant le compactage de l'alliage.

La présente description a été faite en se référant à l'utilisation, au départ du procédé, d'un alliage Ag-Mg, dont la teneur en magnésium est comprise entre 0.04 et 4% atomique. Il va de soi, cependant, que le magnésium peut être 10 remplacé, partiellement ou totalement, par tout métal soluble dans l'argent aux teneurs susmentionnées et susceptible de le durcir en formant un oxyde stable à haute température. Par ailleurs, pour fournir un matériau aux propriétés mécaniques acceptables, ces éléments doivent, à l'état oxydé, fournir des grains d'alliage de taille inférieure à 20 µm. C'est ainsi, par 15 exemple, que l'on peut utiliser, entre autre, de l'aluminium, du titane, du gallium, du manganèse ou du zinc.

Ainsi est proposé un procédé qui permet d'obtenir un alliage à base d'argent, rendu très dur grâce à la présence d'un oxyde métallique et conservant un grain particulièrement fin. L'alliage résultant peut être particulièrement 20 employé pour certaines pièces de bijouterie, sans présenter de risque particulier d'allergie, ou encore, dans des gaines pour câble supraconducteur à haute température, sans polluer le matériau supraconducteur.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de réalisation d'une pièce en alliage à base d'argent, caractérisé en ce qu'il consiste à se doter d'un alliage initial contenant de l'argent et au moins un métal soluble dans l'argent à des teneurs comprises entre 0.04 et 4% atomique, et susceptible de former un oxyde stable à haute température, puis à effectuer successivement les opérations suivantes :
  - oxygénéation de l'alliage initial de manière à dissoudre de l'oxygène dans l'argent qu'il contient,
  - oxydation partielle du métal soluble de manière à former des particules de précipité empêchant les grains d'alliage de grossir, et
  - oxydation totale, sur au moins une couche extérieure, du métal soluble en un oxyde stable à haute température.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxygénéation est effectuée en exposant l'alliage initial à un courant d'oxygène.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'oxygénéation a lieu à une température d'environ 300°C.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alliage initial est une pièce ayant la forme finale souhaitée et en ce que l'oxydation totale a lieu dans la continuité de l'oxydation partielle.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alliage initial est une pièce ayant une forme intermédiaire, telle qu'un fil, un tube ou une bande, en ce que l'oxydation partielle est effectuée en plaçant la pièce oxygénée pendant environ une heure, sous vide ou dans une atmosphère inerte, à une température comprise entre 400 et 850°C, et en ce que, avant son l'oxydation totale, la pièce est mise dans sa forme finale.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alliage initial est sous forme de poudre, en ce que ladite poudre est compactée avant l'oxygénéation tout en conservant une porosité ouverte

sur toute son épaisseur, en ce que la pièce ainsi obtenue est extrudée à chaud, ce qui provoque son oxydation partielle et en ce que, avant son oxydation totale, la pièce est mise dans sa forme finale.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'alliage initial est sous forme de poudre, en ce que ladite poudre est compactée après l'oxygénéation, en ce que la pièce ainsi obtenue est extrudée à chaud, ce qui provoque son oxydation partielle et en ce que, avant son oxydation totale, la pièce est mise dans sa forme finale.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'oxydation totale est réalisée en exposant la pièce à une atmosphère oxydante, à une température comprise entre 400 et 850°C.
9. Alliage à base d'argent, caractérisé en ce qu'il contient au moins un métal, soluble dans l'argent et susceptible de former un oxyde stable à haute température et qui, par oxydation interne, le durcit, tout en permettant d'obtenir une taille de grains finale inférieure à 20µm.
10. Alliage selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit métal est choisi parmi le magnésium, l'aluminium, le titane, le gallium, le manganèse et le zinc ou une combinaison de ces métaux.
11. Alliage selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que la teneur dudit métal, seul ou en combinaison, est comprise entre 0.04 et 4% atomique.

1/1

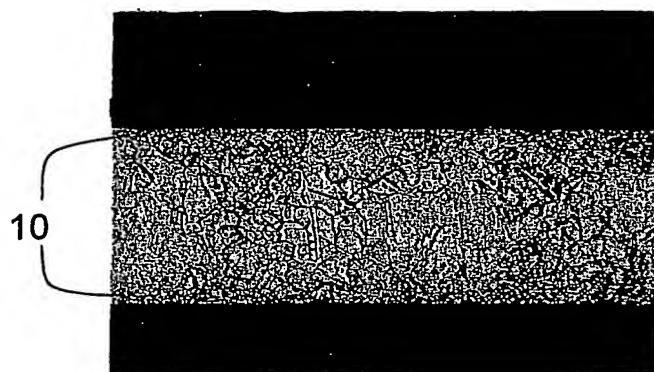


Fig. 1

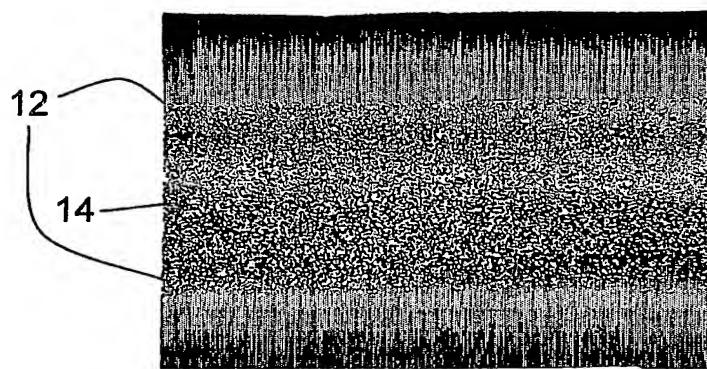


Fig. 2

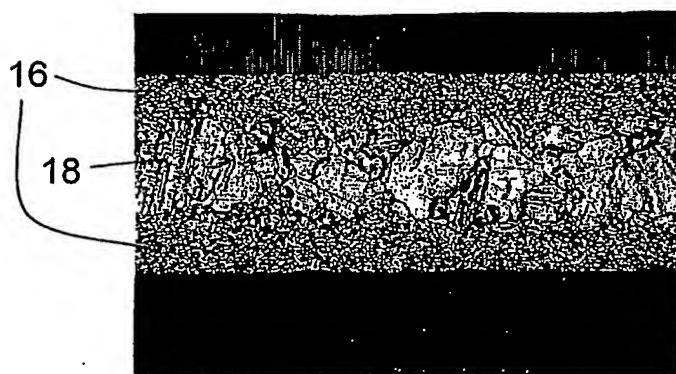


Fig. 3